

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

## NITROGEN OXIDE SENSOR

Patent Number: JP11023526  
Publication date: 1999-01-29  
Inventor(s): HASEI SEIJI; IWAO EITETSU; KOU UNCHI; ONO TAKASHI; KUNIMOTO AKIRA  
Applicant(s):: RIKEN CORP  
Requested Patent: ☐ JP11023526  
Application Number: JP19970187149 19970630  
Priority Number(s):  
IPC Classification: G01N27/416 ; G01N27/409  
EC Classification:  
Equivalents:

### Abstract

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To detect nitrogen oxide concentration without being subject to the interference of reducing gas such as CO gas by oxidizing the nitrogen oxide gas in the detection object atmosphere, particularly NO gas within NO gas and NO<sub>2</sub> gas, and converting it into NO<sub>2</sub> gas, nitrogen dioxide gas higher than NO<sub>2</sub>, and the mixed gas of them.

**SOLUTION:** An NO<sub>x</sub> gas detection section is constituted of a solid electrolyte body 2, a detecting electrode 4, and a counter electrode 5. The detecting electrode 4 is formed in a second can chamber 23. The counter electrode 5 is preferably provided at an atmosphere duct section 19 communicated with the atmospheric air serving as the reference atmosphere. The nitrogen oxide gas is oxidized to at least NO<sub>2</sub> or above by an oxygen sensor section 3 formed in a first can chamber 18, and the reducing gas coexisting in the measured atmospheric gas can be oxidized to prevent interference with NO<sub>x</sub> gas. When an oxidation catalyst body 11 is formed in the first can chamber 18 and the second can chamber 23, the converted NO<sub>x</sub> gas reaches the NO<sub>x</sub> gas detection section without being again reduced, and NO<sub>x</sub> concentration can be detected with high accuracy.

Japanese Patent Laid-Open Publication No. Hei 11-23526

Date of Publication: January 29, 1999

Japanese Patent Application No. Hei 9-187149

Date of Application: June 30, 1997

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-23526

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月29日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

G 0 1 N 27/416

27/409

識別記号

F I

G 0 1 N 27/46

27/58

3 7 1 G

B

審査請求 未請求 請求項の数15 F D (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平9-187149

(22) 出願日 平成9年(1997) 6月30日

(71) 出願人 000139023

株式会社リケン

東京都千代田区九段北1丁目13番5号

(72) 発明者 長谷井 政治

埼玉県熊谷市末広4丁目14番1号 株式会社リケン熊谷事業所内

(72) 発明者 巖 永鉄

埼玉県熊谷市末広4丁目14番1号 株式会社リケン熊谷事業所内

(72) 発明者 高 云智

埼玉県熊谷市末広4丁目14番1号 株式会社リケン熊谷事業所内

(74) 代理人 弁理士 桑原 英明

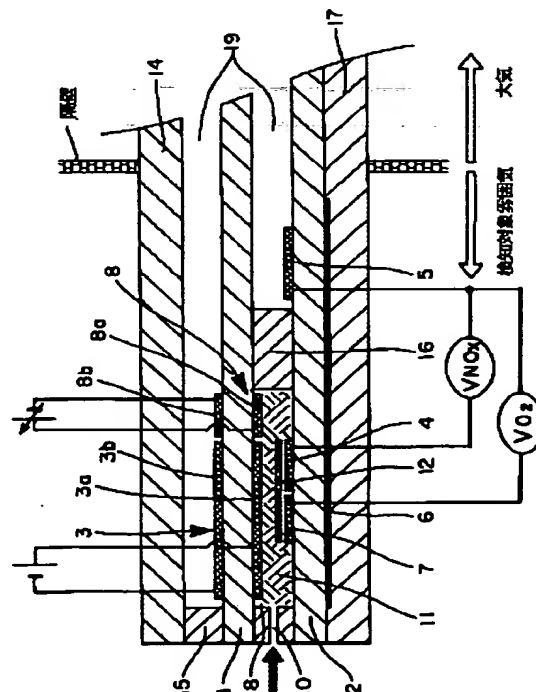
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒素酸化物センサ

(57) 【要約】

【課題】 検知対象雰囲気中のNOをNO<sub>2</sub>又はそれ以上の過酸化窒素ガス及びそれらの混在ガスに変換し、窒素酸化物ガス濃度を検知する。

【解決手段】 検知極4と対極5間の電位差によりNO<sub>x</sub>を検知するに際し、固体電解質体1、2により画定される缶室18内の酸素濃度を0.01~10%となるようポンプ部3により制御する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 固体電解質体に設けた少なくとも一対の電極を有し、酸素ガスを電気化学的に汲み込みあるいは吐き出す酸素ポンプ部と、固体電解質体に設けた  $\text{NO}_x$  ガスを検知する検知極とその対極を有する  $\text{NO}_x$  ガス検知部とを備え、酸素ポンプと  $\text{NO}_x$  ガス検知部とを一体化させ、当該酸素ポンプ部の一方の電極と当該  $\text{NO}_x$  ガス検知部の検知極あるいは検知極および対極が、検知対象雰囲気と連通する缶室内に配置され、さらに、当該酸素ポンプ部および  $\text{NO}_x$  ガス検知部を所定温度範囲に保持する加熱機構を具備し、検知対象雰囲気中の窒素酸化物ガス、特に  $\text{NO}$  ガスおよび  $\text{NO}_2$  ガスのうち  $\text{NO}$  ガスを酸化し、 $\text{NO}_2$  ガス、 $\text{NO}_2$  以上の過酸化窒素ガスおよびそれらの混在ガスに変換するとともに、炭化水素系ガスおよび  $\text{CO}$  ガスなどの  $\text{NO}_x$  ガスと共存する還元性妨害ガスを酸化し無害化処理し、当該検知極と対極との間の電位差により  $\text{NO}_x$  ガス濃度を検知するセンサ構成であって、 $\text{NO}_x$  ガス検知部の酸素濃度が  $0.01 \sim 10\%$  になるように酸素ポンプ部により酸素濃度制御したことを特徴とする窒素酸化物センサ。

【請求項 2】 固体電解質体に少なくとも一対の電極を設け、酸素ガスを電気化学的に汲み込む酸素ポンプ部と、固体電解質体に  $\text{NO}_x$  ガスを検知する検知極とその対極を設けた  $\text{NO}_x$  ガス検知部を一体化し、当該酸素ポンプ部の一方の電極と当該  $\text{NO}_x$  ガス検知部の検知極あるいは検知極および対極が、検知対象雰囲気と連通する缶室内に配置され、当該酸素ポンプ部および  $\text{NO}_x$  ガス検知部を所定温度範囲に保持する加熱機構を具備し、当該酸素ポンプ部において検知対象雰囲気中の窒素酸化物ガス、特に  $\text{NO}$  ガスおよび  $\text{NO}_2$  ガスのうち  $\text{NO}$  ガスを酸化し、 $\text{NO}_2$  ガス、 $\text{NO}_2$  以上の過酸化窒素ガスおよびそれらの混在ガスに変換するとともに、炭化水素系ガスおよび  $\text{CO}$  ガスなどの  $\text{NO}_x$  ガスと共存する還元性妨害ガスを酸化し無害化するために必要な酸素当量以上の酸素を汲み込み、当該検知極と対極との間の電位差により  $\text{NO}_x$  ガス濃度を検知するセンサ構成であって、 $\text{NO}_x$  ガス検知部の酸素濃度を  $0.01 \sim 10\%$  の範囲で制御するための補助酸素ポンプ部と  $\text{NO}_x$  ガス検知部の酸素濃度を検出するための酸素センサ部とが配置され、当該酸素センサ部により測定された酸素濃度により補助酸素ポンプ部の駆動電圧を制御したことを特徴とする窒素酸化物センサ。

【請求項 3】 検知対象雰囲気中の窒素酸化物ガス、特に  $\text{NO}$  ガスおよび  $\text{NO}_2$  ガスのうち  $\text{NO}$  ガスを酸化し、 $\text{NO}_2$  ガス、 $\text{NO}_2$  以上の過酸化窒素ガスおよびそれらの混在ガスに変換するした後、当該ガスが  $\text{NO}_x$  ガス検知部に到達するまでの間に再度還元されることを防止するための酸化触媒体を当該酸素ポンプ部と  $\text{NO}_x$  ガス検知部間に形成したことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の窒素酸化物センサ。

【請求項 4】 酸素ポンプ部あるいは酸素ポンプ部および補助酸素ポンプ部からなる酸素ポンプユニットのそれぞれ一方の電極と  $\text{NO}_x$  ガス検知部の検知極あるいは検知極および対極が、検知対象雰囲気と連通する同一の缶室内に配置された構成であって、ガス導入孔は、 $\text{NO}_x$  ガス検知部の酸素濃度を  $0.01 \sim 10\%$  で制御するための酸素ポンプ部ならびに補助酸素ポンプ部に印加する電圧が  $1.5 \text{ V}$  以下となるガス拡散抵抗を有することを特徴とする請求項 1 ～ 3 の何れかに記載の窒素酸化物センサ。

【請求項 5】 酸素ポンプ部の一方の電極と  $\text{NO}_x$  ガス検知部の少なくとも検知極が、缶室内において各電極面が対向して配置されたことを特徴とする請求項 4 に記載の窒素酸化物センサ。

【請求項 6】 酸素ポンプ部の一方の電極と  $\text{NO}_x$  ガス検知部の少なくとも検知極との間に多孔質体が充填されたことを特徴とする請求項 5 に記載の窒素酸化物センサ。

【請求項 7】 酸素ポンプ部の一方の電極と  $\text{NO}_x$  ガス検知部の少なくとも検知極との間に充填された多孔質体が、電気的に高い絶縁性を有することを特徴とする請求項 6 に記載の窒素酸化物センサ。

【請求項 8】 ガス導入孔に近接する部位に酸素ポンプ部の一方の電極を配置し、当該酸素ポンプ電極の下流に  $\text{NO}_x$  ガス検知部の少なくとも検知極を配置されたことを特徴とする請求項 4 に記載の窒素酸化物センサ。

【請求項 9】 固体電解質体により画定され且つ検知対象雰囲気と連通する第一の缶室とさらにその下流に連通した第二の缶室から構成され、酸素ポンプ部の一方の電極が第一缶室内に配置され、第二の缶室内に  $\text{NO}_x$  ガス検知部の検知極あるいは検知極および対極と、当該第二の缶室内の酸素濃度を制御するための補助酸素ポンプ部と、酸素濃度を検出するための酸素センサ部が配置され、当該酸素センサ部により測定された酸素濃度により少なくとも補助酸素ポンプ部の駆動電圧を制御したことを特徴とする請求項 2 又は 3 に記載の窒素酸化物センサ。

【請求項 10】 第一缶室内に導入された検知対象雰囲気中の窒素酸化物ガス、特に  $\text{NO}$  ガスおよび  $\text{NO}_2$  ガスのうち  $\text{NO}$  ガスを酸化し、 $\text{NO}_2$  ガス、 $\text{NO}_2$  以上の過酸化窒素ガスおよびそれらの混在ガスに変換するとともに、炭化水素系ガスおよび  $\text{CO}$  ガスなどの  $\text{NO}_x$  ガスと共存する還元性妨害ガスを酸化し無害化するにあたり、ガス導入孔は第一缶室内に配置された酸素ポンプ部に印加する電圧が  $1.5 \text{ V}$  以下で前記酸化反応に要する酸素当量以上の酸素量となるガス拡散抵抗を有することを特徴とする請求項 9 に記載の窒素酸化物センサ。

【請求項 11】 第一缶室内に導入された検知対象雰囲気中の窒素酸化物ガス、特に  $\text{NO}$  ガスおよび  $\text{NO}_2$  ガスのうち  $\text{NO}$  ガスを酸化し、 $\text{NO}_2$  ガス、 $\text{NO}_2$  以上の過酸化窒素ガスおよびそれらの混在ガスに変換するとともに

10

20

30

40

50

に、炭化水素系ガスおよびCOガスなどの $\text{NO}_x$ ガスと共存する還元性妨害ガスを酸化し無害化するにあたり、第一缶室から第二缶室への連通孔は第一缶室内に配置された酸素ポンプ部に印加する電圧が1.5V以下で前記酸化反応に要する酸素当量以上の酸素量となるガス拡散抵抗を有することを特徴とする請求項9又は10に記載の窒素酸化物センサ。

【請求項12】 補助酸素ポンプ部により第二缶室内の酸素濃度を0.01～10%に制御するにあたり、第一缶室から第二缶室への連通孔は、補助酸素ポンプ部に印加する電圧が1.5V以下で制御可能となるガス拡散抵抗を有することを特徴とする請求項9～11の何れかに記載の窒素酸化物センサ。

【請求項13】 缶室内に配置された酸素センサ部における出力信号が、 $\text{NO}_x$ ガス検知部における出力信号を補正し $\text{NO}_x$ ガスの起電力値として検出することに用いられたことを特徴とする請求項1～12の何れかに記載の窒素酸化物センサ。

【請求項14】 酸素ポンプ電極あるいは $\text{NO}_x$ 検知極のうち、少なくとも $\text{NO}_x$ 検知極上に、耐熱性に優れ、酸化触媒能を有する多孔質保護膜を形成したことを特徴とする請求項1～13の何れかに記載の窒素酸化物センサ。

【請求項15】  $\text{NO}_x$ 検知極が酸素と $\text{NO}_x$ との電気化学的な反応を併発してなる混成電位を生じ、当該 $\text{NO}_x$ 検知極とその対極間の $\text{NO}_x$ ガス濃度に基づく電位差を測定したことを特徴とする請求項1～14の何れかに記載の窒素酸化物センサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、窒素酸化物濃度を検出する窒素酸化物センサに関するものである。

【0002】

【従来の技術】固体素子型でこれまでに発表されている代表的な窒素酸化物センサとして、例えば特開平4-142455号公報に記載されたものがある。このセンサは、硝酸塩を用いた電極と基準極とを検知対象雰囲気中のイオン伝導体に設け、両電極間に発生する起電力を測定するもので、NOや $\text{NO}_2$ に対して感度を示している。しかしながらNOと $\text{NO}_2$ に対する感度が異なるため、両ガスが共存する測定雰囲気においては $\text{NO}_x$ 濃度を検出できず、またNOあるいは $\text{NO}_2$ いずれかの濃度を検出することもできない。

【0003】NOと $\text{NO}_2$ に対する感度を改善するため、副電極にNOの酸化触媒を塗布あるいは混合した起電力方式センサが提案されている（特開平6-123726号公報）。本方法によれば、NOと $\text{NO}_2$ が共存するガス中においてNOを $\text{NO}_2$ に酸化して単ガスにできるため $\text{NO}_x$ 濃度の検出は可能となる。しかし、従来の分析方法と同様にその精度は触媒の酸化能によって決定

され、実際の $\text{NO}_x$ 濃度とは異なった値となってしまう。またこれらのセンサは、副電極に硝酸塩を用いているため耐湿性や耐熱性に問題があり、長期安定性の観点から実用化はほとんど困難である。

【0004】一方、各種酸化物の半導体特性を利用して $\text{NO}_x$ 濃度の基づく電気伝導度変化を測定するセンサも報告されている。例えば特開平6-160324号公報では、酸化錫をガス感応体として用いたセンサが提案されている。しかし、このセンサにおいてもNOと $\text{NO}_2$ に対する感度が異なるため、両ガスが共存する測定雰囲気においては $\text{NO}_x$ 濃度を検出できない。

【0005】近年、 $\text{NO}_x$ ガスを電気化学的に電解しその際の電解電流値から $\text{NO}_x$ 濃度を検出する方法が提案されている（SAE TECHNICAL PAPER 960334あるいは特開平8-271476号公報）。このセンサの検出原理自体は、従来より他のガスに対して広くおこなわれている電解電流式のセンサを発展させたものである。具体的にはイオン伝導体内に二室を設け、第一室で酸素ポンプにより酸素を吸出し、測定雰囲気内の酸素濃度をほぼゼロにするとともに $\text{NO}_2$ をNOに還元し、第二室に設けた電極に電圧を印加して測定雰囲気中のNOの還元により生じる酸素をイオン化して、その電解電流を検出して $\text{NO}_x$ 濃度を検知するセンサである。このセンサにおいて検出される $\text{NO}_x$ 濃度は、酸素ポンプの性能により大きく左右される。また、検知対象ガスの濃度が希薄な場合には測定雰囲気内の残留酸素濃度の干渉が大きく、さらには信号電流が微小であるため自動車等のノイズが多い環境ではS/Nが悪く、精度良く $\text{NO}_x$ 濃度を検出することは困難であった。

【0006】本発明者らは起電力型の $\text{NO}_x$ センサを提案し、特開平6-194605号公報、特開平6-216698号公報、特開平6-216699号公報として特許出願した。しかしながら、これらの構成ではNOまたは $\text{NO}_2$ ガスに対する感度は良好であるが、NOまたは $\text{NO}_2$ ガスが相互干渉する場合や、還元性ガスによる干渉を受ける問題があった。さらに本発明者らは、還元性ガスによる干渉を受けない構成について提案した（特開平8-85419号公報）。このセンサ構成は、固体電解質体に酸素を汲み込むための酸素ポンプと $\text{NO}_x$ 検知極を形成し、還元性ガスを酸化させると同時にNOガスを $\text{NO}_2$ ガス化して干渉性を抑えるものであった。しかしながらNOまたは $\text{NO}_2$ ガスの相互干渉の問題においては、この構成では対策が必ずしも十分とはいえない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】窒素酸化物ガスのうち、特にNOガスおよび $\text{NO}_2$ ガスに対するガス応答特性が異なるため両ガスが共存する雰囲気下では相互干渉を起こしてしまう。また窒素酸化物ガスは、炭化水素系ガスやCOガスなどの還元性ガスの干渉を受けやすい。

これらの課題が同時に解決され、検出される $\text{NO}_x$ 感度出力およびその濃度依存性が大きく、自動車等のノイズが多い環境下でも精度良く $\text{NO}_x$ 濃度を検出できる窒素酸化物センサの構成が要求される。それ故に、本発明は、これら要求に応じ得るセンサを提供することを解決すべき課題とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明による窒素酸化物センサは、イオン導電性の固体電解質体を用い、少なくとも一対の電極を設け酸素ガスを電気化学的に汲み込むあるいは吐き出す酸素ポンプ部と $\text{NO}_x$ ガスを検知する検知極とその対極を設けた $\text{NO}_x$ ガス検知部を一体化し、当該酸素ポンプ部の一方の電極と当該 $\text{NO}_x$ ガス検知部の検知極あるいは検知極および対極が検知対象雰囲気中に連通する缶室内に配置され、具備した加熱機構で所定の温度範囲に加熱された環境下において、当該検知極と対極間の電位差により $\text{NO}_x$ ガス濃度を検知する構成であって、その際酸素ポンプ部により $\text{NO}_x$ ガス検知部の酸素濃度が0.01～10%となるように酸素濃度制御する。これにより、検知対象雰囲気中の窒素酸化物ガス、特に $\text{NO}$ ガスおよび $\text{NO}_2$ ガスのうち $\text{NO}$ ガスを酸化し、 $\text{NO}_2$ ガス、 $\text{NO}_2$ 以上の過酸化窒素ガスおよびそれらの混在ガスに変換し、検知極と対極との間で $\text{NO}_x$ 濃度に基づく電位差を検出することにより窒素酸化物ガス濃度を検知可能とする。また缶室内の酸素濃度を0.01～10%の範囲で制御することにより、炭化水素系ガスや $\text{CO}$ ガスなどの還元性ガスを酸化させ $\text{NO}_x$ ガスに対する干渉を抑えて、高精度に窒素酸化物濃度を検出する。

【0009】なお、 $\text{NO}_2$ 以上の過酸化窒素ガス（例えば $\text{N}_2\text{O}_5$ など）は、本発明の方式においてセンサ出力の方向は $\text{NO}_2$ ガスと同じ、すなわち濃度の増加とともにセンサ出力が増大する方向であるため、障害とはならない。

【0010】

【発明の実施の形態】図1および図2に本発明による一つの缶室から構成された窒素酸化物センサの一例を示す。以下、この構成を例に本発明を詳述する。プレート状の固体電解質体1あるいは2は安定化ジルコニア、部分安定化ジルコニアをはじめとする各種固体電解質体からなり、安定化剤およびその添加量に関わらず酸素イオン導電性の材料であれば使用できる。酸素ポンプ部3は、板状の固体電解質体1と、その両面に配した一対の電極3a、3bを有し、両極3a、3bに所定の電圧を印加して酸素ポンプとして動作させる。当該電極3a、3bは、電気化学的なポンピングが行われる電極材料であれば特に制限はなく、公知のものが使用でき、電極材料のペーストをスクリーン印刷などの公知の成膜方法で形成した後所定の温度で焼成することにより得られる。より好ましくはスパッタ成膜などにより微細で且つポン

プ作用に関与する活性点を多くした電極であることが好ましい。

【0011】 $\text{NO}_x$ ガス検知部は、固体電解質体2、検知極4および対極5から構成されている。少なくとも検知極4は、酸素ポンプ部3の電極3aが形成された缶室18内に形成される。対極5は、検知極4と同様に缶室18内に配置されていても差し支えない。ただし、対極5が $\text{NO}_x$ ガスに対して活性を少なからず持つ場合には、検知極4で検出される $\text{NO}_x$ 濃度に基づく信号に影響を与える。したがって、対極5は基準雰囲気となる大気に連通した大気ダクト部19に設けることがより好ましい。また検知極4あるいは／および対極5は酸素ポンプ部を構成した固体電解質1に形成しても差し支えない。当該検知極4は、 $\text{NO}_x$ ガスに対して活性を持つ電極材料あるいは形態であれば特に制限はなく、公知のものが使用でき、電極材料のペーストをスクリーン印刷などの公知の成膜方法で形成した後所定の温度で焼成することにより得られる。より好ましくはスパッタ成膜などにより微細で且つ $\text{NO}_x$ ガス応答に関与する活性点を多くした電極であることが好ましい。 $\text{NO}_x$ ガス検知部あるいは缶室内の酸素濃度が0.01～10%であれば精度良く $\text{NO}_x$ ガス濃度を検出できるが、酸素濃度が0.1%以下では応答速度が遅くなり、逆に酸素濃度が5%以上では幾分 $\text{NO}_x$ 感度の低下とともに応答速度が遅く、速い応答速度を要求される部位に装着されるセンサとしては0.1～5%の酸素濃度範囲であることがより好ましい。

【0012】自動車の場合、燃焼状態すなわちA/Fにより排ガス雰囲気中に存在する酸素濃度は広範囲であり、かつ酸素ポンプ部3において $\text{NO}$ ガス、炭化水素系ガスおよび $\text{CO}$ ガスを十分に酸化するために必要な酸素当量以上の酸素を汲み込んだ折りにも $\text{NO}_x$ ガス検知部のみならず缶室18内全体の酸素濃度を0.01～10%とするための補助酸素ポンプ部8を動作することがより好ましい。当該補助酸素ポンプ部8は少なくとも固体電解質体1あるいは $\text{NO}_x$ ガス検知電極4が形成された固体電解質体2のいずれかに構成されておればよく、板状に成形された少なくとも固体電解質体1あるいは固体電解質体2の一方と、該一方の固体電解質体に固定されるとともに缶室18内に配置される電極8aと缶室外に配置された電極8bを有し、両極8a、8bに所定の電圧を印加して補助酸素ポンプとして動作させる。すなわち缶室18内の酸素濃度が所定の濃度範囲よりも低い場合には、大気に連通するように構成された缶室外電極8bから酸素を汲み込むように酸素ポンプさせる。それとは逆に缶室18内の酸素濃度が所定の濃度範囲よりも高い場合には、缶室18内の電極8aから酸素を吐き出すように酸素ポンプを動作させる。当該電極8a、8bも、電極3a、3bと同様に電気化学的なポンピングが行われる電極材料であれば特に制限はなく、電極材料の

ペーストをスクリーン印刷などの成膜方法で形成した後所定の温度で焼成することにより得られる。より好ましくはスパッタ成膜などにより微細で且つポンプ作用に関与する活性点を多くした電極であることが好ましい。

【0013】 $\text{NO}_x$ ガス検知部あるいは缶室18内の酸素濃度を制御するための酸素センサ部を構成することでさらに $\text{NO}_x$ ガス検出が高精度となる。缶室18内であって $\text{NO}_x$ ガス検知部に近接する部位で、固体電解質体1あるいは2に酸素濃度検出用の電極7を形成し、 $\text{NO}_x$ ガス検知部の対極5を共用して当該電極7との間に生ずる電位差により酸素濃度を測定する。ここで対極5は基準雰囲気となる大気に連通した大気ダクト部19に設けることがより好ましい。当該酸素センサ部により測定された酸素濃度により酸素ポンプ部3あるいは/および補助酸素ポンプ部8の駆動電圧を制御することにより、缶室18内の酸素濃度を制御でき、高精度で $\text{NO}_x$ ガス濃度を検出することができる。当該酸素濃度検出用電極7は、電極材料のペーストをスクリーン印刷などの成膜方法で形成した後所定の温度で焼成することにより得られる。

【0014】本発明の構成においては、酸素ポンプ部により窒素酸化物ガスを $\text{NO}_2$ ガス、 $\text{NO}_2$ 以上の過酸化窒素ガスおよびそれらの混在ガスとさせる作用、および $\text{NO}_x$ ガス検知部では固体電解質を介して生ずる電位差を測定するため、これらの作用を確実にに行わせるためにはその動作温度が重要であり、当該酸素ポンプ部および当該 $\text{NO}_x$ ガス検知部を加熱機構により400～750℃の温度範囲に制御する必要がある。すなわち、400℃以下の低温では固体電解質自体のイオン導電性が悪く、安定した出力を検出することが困難となる。一方、750℃以上の高温では $\text{NO}$ ガスを酸化することが困難であり、本願の意図する計測ができなくなる。このため少なくとも $\text{NO}_x$ ガス検知部は上記の温度範囲に維持される必要があり、より好ましくは500～700℃の温度範囲である。加熱機構としては、安定性の良い白金ヒーターを埋め込んだ板状ヒーター6を酸素ポンプ部あるいは $\text{NO}_x$ ガス検知部が構成された固体電解質体2あるいは大気ダクト19を持つ隔壁体15および14に貼り合わせて使用する等の手段が採用される。勿論、ヒーター6は、酸素ポンプ部、 $\text{NO}_x$ ガス検知部を個別に温度制御できるよう両面に配置してもよく、また温度制御はヒーター自体の電気抵抗値によるフィードバック制御、あるいは別途熱電対等の温度センサによりフィードバック制御する等の方法を適宜採用する。

【0015】測定雰囲気中のガスは、ガス導入孔10から缶室18内に導入される。缶室18内の酸素濃度、より正確に記するならば $\text{NO}_x$ ガス検知部の酸素濃度が0.01～10%で、窒素酸化物ガスは少なくとも $\text{NO}$ ガスが酸化され $\text{NO}_2$ ガスになるように酸素ポンプ部3に印加する電圧を制御する必要がある。酸素ポンプ部3を構

成する電極3a、3bおよび両電極が形成された固体電解質体の長期安定性を考慮するとその印加電圧は1.5V以下であることが望ましく、ガス導入孔10は窒素酸化物ガスの変換且つ $\text{NO}_x$ ガス検知部の酸素濃度0.01～10%の制御が可能となるようなガス拡散抵抗を有することが必要である。また、缶室18内の酸素濃度を0.01～10%とするための補助酸素ポンプ部8を構成した場合には、当該補助酸素ポンプ部8に印加する電圧が1.5V以下で酸素濃度制御可能となるようにガス導入孔10はガス拡散抵抗を有する。

【0016】缶室18内に窒素酸化物ガスの酸化触媒体11を形成することは、酸素ポンプ部3において変換された $\text{NO}_x$ ガスが再度還元して $\text{NO}$ ガスとなることを防止するために効果的である。さらには、当該酸化触媒体11は缶室18内に充填されていることがより好ましい。

【0017】酸素ポンプ部の電極3aと $\text{NO}_x$ ガス検知部を形成する少なくとも検知極4を対向させる場合において、電極3aと少なくとも検知極4の間に多孔質体12を配しこれら両電極間隔を狭くすることにより、酸素ポンプ部3でガス変換された $\text{NO}_x$ ガスを直ちに $\text{NO}_x$ ガス検知極にて検知することができる。この多孔質体12は前記の酸化触媒体11を共用するすることで、より効果的となる。また、この多孔質体12が電気的に高い絶縁性を有する材料であれば酸素ポンプ部3を駆動する電圧の影響を受けることなく $\text{NO}_x$ ガス検知部の信号出力を取り出すことができる。ただし多孔質体12が電子導電性を有する場合でも、酸素ポンプ部を構成する回路と $\text{NO}_x$ ガス検知部を構成する回路が全く別回路であれば問題なく使用できる。

【0018】図3および図4に本発明による二つの缶室から構成された窒素酸化物センサの一例を示す。以下、この構成を例に詳述するが、構成材料やその形成方法等の基本的な構成は図1で詳述したものに準ずる。酸素ポンプ部3を構成する固体電解質体1は、板状に成形されその両面に一対の電極3a、3bを有し、両極3a、3bに所定の電圧を印加して酸素ポンプとして動作させる。当該酸素ポンプ部3を構成する電極3aは、隔壁体16で形成された第一缶室18内に形成され、検知対象雰囲気中の窒素酸化物ガス、特に $\text{NO}$ ガスおよび $\text{NO}_2$ ガスのうち $\text{NO}$ ガスを酸化し、 $\text{NO}_2$ ガス、 $\text{NO}_2$ 以上の過酸化窒素ガスおよびそれらの混在ガスに変換するとともに、炭化水素系ガスおよび $\text{CO}$ ガスなどの $\text{NO}_x$ ガスと共存する還元性妨害ガスを酸化させるために必要な酸素当量以上の酸素ガスを第一缶室18内へ汲み込む方向に作動させる。

【0019】 $\text{NO}_x$ ガス検知部は、固体電解質体2、検知極4および対極5から構成されている。少なくとも検知極4は、隔壁体16で形成された第二缶室23内に形成される。対極5は、検知極4と同様に第二缶室23内



に配置されていても差し支えないが、基準雰囲気となる大気に連通した大気ダクト部 19 に設けることがより好ましい。また検知極 4 あるいは／および対極 5 は酸素ポンプ部 3 を構成した固体電解質 1 に形成しても差し支えない。

【0020】 $\text{NO}_x$  ガス検知部あるいは缶室内の酸素濃度が 0.01~10% であれば精度良く  $\text{NO}_x$  ガス濃度を検出できるが、より好ましくは 0.1~5% の酸素濃度範囲であることは前記した通りである。そこで第二缶室 23 内の酸素濃度を制御するための補助酸素ポンプ部 8 を動作することがより好ましい。当該補助酸素ポンプ部 8 は少なくとも固体電解質体 1 あるいは  $\text{NO}_x$  ガス検知極 4 が形成された固体電解質 2 のいずれかに構成されておればよく、板状に成形された少なくとも一方の固体電解質体 1 あるいは 2、缶室内に配置される電極 8a と缶室外に配置された電極 8b とを有し、両極 8a、8b に所定の電圧を印加して酸素ポンプとして動作させる。すなわち第二缶室 23 内の酸素濃度が所定の濃度範囲よりも低い場合には、大気に連通するように構成された缶室外電極 8b から酸素を汲み込むように酸素ポンプさせる。それとは逆に第二缶室 23 内の酸素濃度が所定の濃度範囲よりも高い場合には、第二缶室 23 内の電極 8a から酸素を吐き出すように酸素ポンプを動作させる。第二缶室 23 内の酸素濃度は酸素センサ部により測定される。第二缶室 23 内であって  $\text{NO}_x$  ガス検知部に近接する部位で、固体電解質体 1 あるいは 2 に酸素濃度検出用の電極 7 を形成し、 $\text{NO}_x$  ガス検知部の対極 5 を共用して当該電極 7 との間に生ずる電位差により酸素濃度を測定する。ここで対極 5 は基準雰囲気となる大気に連通した大気ダクト部 19 に設けることがより好ましい。当該酸素センサ部により測定された酸素濃度により補助酸素ポンプ部の駆動電圧を制御することにより、第二缶室 23 内の酸素濃度を制御でき、高精度で  $\text{NO}_x$  濃度を検出することができる。

【0021】第一缶室 18 内に構成された酸素センサ部 3 により、窒素酸化物ガスを少なくとも  $\text{NO}_2$  以上に酸化させるとともに、測定雰囲気ガス中に共存する還元性のガスを酸化させて  $\text{NO}_x$  ガスに対する干渉を無くすることができる。さらには第一缶室 18 および第二缶室 23 内に酸化触媒体を形成あるいは充填することにより、交換された  $\text{NO}_x$  ガスが再度還元されることなく  $\text{NO}_x$  ガス検知部に到達し、高精度で  $\text{NO}_x$  濃度を検出することができる。本発明の構成における加熱機構は、図 1 で詳述したものに準ずる。

【0022】測定雰囲気中のガスは、ガス導入孔 10 から第一缶室 18 内に導入され、第一缶室から第二缶室への連通孔 21 を通って第二缶室 23 に導入される。酸素ポンプ部 3 に印加する電圧は、窒素酸化物ガスを少なくとも  $\text{NO}_2$  以上に酸化させるように制御する。酸素ポンプ部 3 を形成する電極 3a および 3b の長期安定性を考

慮するとその印加電圧は 1.5V 以下であることが望ましい。そのためにガス導入孔 10 あるいは連通孔 21 のうち少なくとも一つの孔はガス拡散抵抗を有する。第二缶室 23 内の酸素濃度を 0.01~10% 以上とするための補助酸素ポンプ部 8 を構成した場合に、第一缶室から第二缶室への連通孔 21 は電極 8a および 8b に印加する電圧が 1.5V 以下で酸素濃度制御可能となるようなガス拡散抵抗を有する。

【0023】図 1~4 で詳述したいずれの構成においても、缶室内に配置された酸素センサ部における出力信号を用いて、 $\text{NO}_x$  ガス検知部における出力信号を補正し  $\text{NO}_x$  ガスの起電力値として検出することにより共存する酸素濃度の影響を抑えることができ、窒素酸化物ガスの検出精度は高くなる。また  $\text{NO}_x$  検知極 4 が酸素と  $\text{NO}_x$  との電気化学的な反応を併発してなる混成電位を生じる場合には、当該  $\text{NO}_x$  検知極 4 とその対極 5 を同一の缶室内に形成することにより、共存する酸素濃度の影響を受け難く窒素酸化物ガスの検出精度は高くなり、且つ対極用大気ダクト部を別途形成する必要がなくなる。

【0024】電気化学的に酸素を汲み込むあるいは吐き出す酸素ポンプを用い、 $\text{NO}_x$  ガス検知部の酸素濃度が 0.01~10% の範囲で制御され、 $\text{NO}$  ガスを酸化し窒素酸化物ガスの相互干渉を無くするとともに、共存する還元性ガスの干渉を無くして、高感度で安定性に優れた窒素酸化物センサを構成する。以下、実施例をあげて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0025】

##### 【実施例】

（実施例 1）図 1 の構成のうち酸素ポンプ部 3、補助酸素ポンプ部 8、 $\text{NO}_x$  ガス検知部 4、酸素センサ部 7 から構成される窒素酸化物センサを以下の材料と手順で作製した。酸素ポンプ部 3 は、 $t 0.2 \times w 6 \times l 8.0 \text{ mm}$  に成形・加工した 6mol% イットリア安定化ジルコニアからなるグリーンシートを用い、缶室内および大気ダクト内ともスクリーン印刷により Pt ベーストを塗布して電極を形成した。 $\text{NO}_x$  ガス検知部 4 は、酸素ポンプ部と同じ材質、寸法のグリーンシートを用い、スクリーン印刷により缶室内に  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  の複合酸化物ペーストを塗布して検知極を形成した。対極はスクリーン印刷により大気ダクト内に Pt ベーストを塗布して検知極を形成した。なお、 $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  複合酸化物ペーストは、固相法により作製された  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  粉末をボールミルにより粉砕し乾燥させた後、エチルセルロースと希釈剤を配合して得た。補助酸素ポンプ部 8 も酸素ポンプ部を構成したグリーンシート上で、酸素ポンプ部よりも下流に構成した。缶室内および大気ダクト内ともスクリーン印刷により Pt ベーストを塗布して電極を形成した。酸素センサ部 7 は、 $\text{NO}_x$  ガス検知部を構成したグリーンシート上に構成した。缶室内の酸素濃度検出用電極はスクリ

ーン印刷により Pt ベーストを塗布して形成した。その対極は NO<sub>x</sub> ガス検知部の対極と共用した。ヒーター 6 は、電極用とは異なる高純度の Pt ベーストをスクリーン印刷により形成した。酸素ポンプ部と同じ材質、寸法のグリーンシート上に高純度のアルミナ印刷層を形成し、その上にヒーターパターンを印刷し、さらに高純度のアルミナ印刷層を積層した。ガス導入孔のサイズは、 $t0.1 \times w0.5 \times l1 \text{ mm}$  とした。缶室を構成する缶室隔壁グリーンシートの厚さは  $40 \mu\text{m}$  とした。

【0026】以上のように各電極、ヒーターが形成され 10  
たグリーンシートをラミネートし、 $1400^\circ\text{C}$ において\*

\* 時間焼成することにより、酸素ポンプ部、NO<sub>x</sub> ガス検知部、ヒーター一体型の窒素酸化物センサを作製した。作製されたセンサは、埋め込んだヒーターで  $600^\circ\text{C}$  に保持し、組成が既知の模擬ガス中に置き、その出力を調べた。缶室中の酸素濃度は 4% になるように補助酸素ポンプを制御した。また酸素ポンプ部は、缶室内に酸素を汲み込むように電圧を印加した。その結果を表 1 に示す。C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、CO および酸素濃度に影響されず、NO<sub>2</sub> + NO ガス濃度の対数に比例した出力が得られた。

【0027】

【表 1】

当該 No.	模擬ガス組成						NO+NO <sub>2</sub> (ppm)	検知部 出力 (mV)
	NO (ppm)	NO <sub>2</sub> (ppm)	O <sub>2</sub> (%)	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (ppm)	CO (ppm)	N <sub>2</sub>		
1	50	0	0.005	0	0	bal.	50	35
2	50	50	0.005	0	0	bal.	100	50
3	100	50	0.005	0	0	bal.	150	60
4	100	50	0.005	100	0	bal.	150	60
5	100	50	0.005	100	100	bal.	150	61
6	100	50	0.5	100	100	bal.	150	61
7	100	50	10	100	100	bal.	150	69

【0028】(実施例 2) 図 3 の構成のうち酸素ポンプ部、補助酸素ポンプ部、NO<sub>x</sub> ガス検知部、酸素センサ部から構成される窒素酸化物センサを作製した。各部位を構成する材料、材質、寸法および焼成条件は実施例 1 と同様である。酸素ポンプ部を第一缶室内に、NO<sub>x</sub> ガス検知部、補助酸素ポンプ部、酸素センサ部を第二缶室内に構成した。対極は大気ダクト内に形成し、酸素センサの対極も共用した。作製されたセンサは、埋め込んだヒーターで  $600^\circ\text{C}$  に保持し、組成が既知の模擬ガス中※

※に置き、その出力を調べた。缶室中の酸素濃度は 4% になるように補助酸素ポンプを制御した。また酸素ポンプ部は、缶室内に酸素を汲み込むように電圧を印加した。その結果を表 2 に示す。C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、CO および酸素濃度に影響されず、NO<sub>2</sub> + NO ガス濃度の対数に比例した出力が得られた。

【0029】

【表 2】

当該 No.	模擬ガス組成						NO+NO <sub>2</sub> (ppm)	検知部 出力 (mV)
	NO (ppm)	NO <sub>2</sub> (ppm)	O <sub>2</sub> (%)	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (ppm)	CO (ppm)	N <sub>2</sub>		
1	50	0	0.005	0	0	bal.	50	36
2	50	50	0.005	0	0	bal.	100	51
3	100	50	0.005	0	0	bal.	150	60
4	100	50	0.005	100	0	bal.	150	61
5	100	50	0.005	100	100	bal.	150	62
6	100	50	0.5	100	100	bal.	150	60
7	100	50	10	100	100	bal.	150	63

【0030】(実施例 3) 図 3 の構成のうち酸素ポンプ部、補助酸素ポンプ部、NO<sub>x</sub> ガス検知部、酸素センサ部から構成される窒素酸化物センサを作製し、第二缶室内の酸素濃度が NO<sub>x</sub> 感度とその応答速度に及ぼす影響を調べた。缶室中の酸素濃度は酸素センサにより測定し、補助酸素ポンプにより制御した。各部位を構成する材料、材質、寸法および焼成条件は実施例 2 と同様である。作製されたセンサは、埋め込んだヒーターで  $600^\circ\text{C}$  に保持し、 $50 \text{ ppm NO} + 50 \text{ ppm NO}_2$  の NO<sub>x</sub> ガス中に置き、その出力を調べた。その結果を図 5 に示す。酸素濃度  $0.01\%$  以下では、NO<sub>x</sub> 感度は大きいものの応答速度が著しく増加した。また、酸素濃度  $10\%$  以上では、NO<sub>x</sub> 感度が幾分小さくなり、応答速度は著しく増加した。

【0031】(実施例 4) 図 1 の構成のうち酸素ポンプ部、補助酸素ポンプ部、NO<sub>x</sub> ガス検知部、酸素センサ

部、多孔質体から構成される窒素酸化物センサを作製した。缶室を構成する缶室隔壁グリーンシートを  $40 \mu\text{m}$  の厚さとし、缶室内の酸素ポンプ電極と NO<sub>x</sub> 検知極がアルミナ多孔質膜を介して接するようにした。また、缶室内の酸素ポンプ電極と NO<sub>x</sub> 検知極がアルミナにパラジウムを担持した多孔質膜を介して接するようにしたセンサも作製した。酸素ポンプ部、補助酸素ポンプ部、NO<sub>x</sub> ガス検知部、および酸素センサ部を構成する材料、材質、寸法および焼成条件は実施例 1 と同様である。対極は大気ダクト内に形成し、酸素センサの対極も共用した。作製されたセンサは、埋め込んだヒーターで  $600^\circ\text{C}$  に保持し、 $50 \sim 400 \text{ ppm NO} + 50 \text{ ppm NO}_2$  の NO<sub>x</sub> ガス中に置き、その出力を調べた。缶室中の酸素濃度は 4% になるように補助酸素ポンプを制御した。その結果を図 6 に示す。比較のため実施例 2 で示したセンサを用いて測定した結果も示した。実施例 2 の多孔質体な

13

しのセンサに比べて、酸素ポンプ電極と $\text{NO}_x$ 検知極がアルミナ多孔質膜を介して接するよう配置した場合には、センサ出力の $\text{NO}_x$ 濃度依存性は大きくなった。さらにその多孔質膜がアルミナにパラジウムを担持した多孔質膜の場合には、センサ出力の $\text{NO}_x$ 濃度依存性がさらに大きくなった。

【0032】本発明の窒素酸化物センサにより、検知対象雰囲気中の窒素酸化物ガス、特に $\text{NO}$ ガスおよび $\text{NO}_2$ ガスのうち $\text{NO}$ ガスを酸化し、 $\text{NO}_2$ ガス、 $\text{NO}_2$ 以上の過酸化窒素ガスおよびそれらの混在ガスに変換し、検知極と対極との間で $\text{NO}_x$ 濃度に基づく電位差を検出することで窒素酸化物ガス濃度を検知することができる。また、 $\text{C}_2\text{H}_6$ に代表される炭化水素系ガスや $\text{CO}$ ガスなどの還元性ガスの干渉を受けることなく窒素酸化物濃度を検出することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による一つの缶室から構成された窒素酸化物センサの断面概略図である。

【図2】本発明による一つの缶室から構成された窒素酸化物センサの分解斜視図である。

【図3】本発明による二つの缶室から構成された窒素酸化物センサの断面概略図である。

【図4】本発明による二つの缶室から構成された窒素酸化物センサの分解斜視図である。

【図5】本発明による二つの缶室から構成された窒素酸化物\*

14

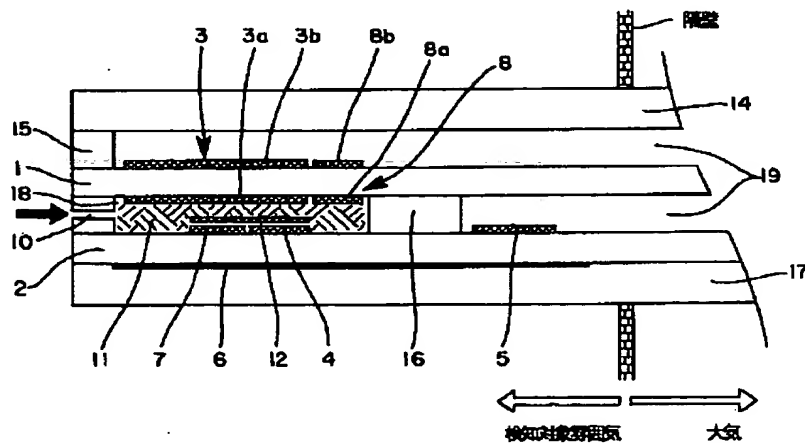
\*化物センサのセンサ出力および応答速度の酸素濃度依存性を示す図である。

【図6】本発明による一つの缶室から構成された窒素酸化物センサの $\text{NO}_x$ 濃度とセンサ出力の関係において多孔質体の効果を示す図である。

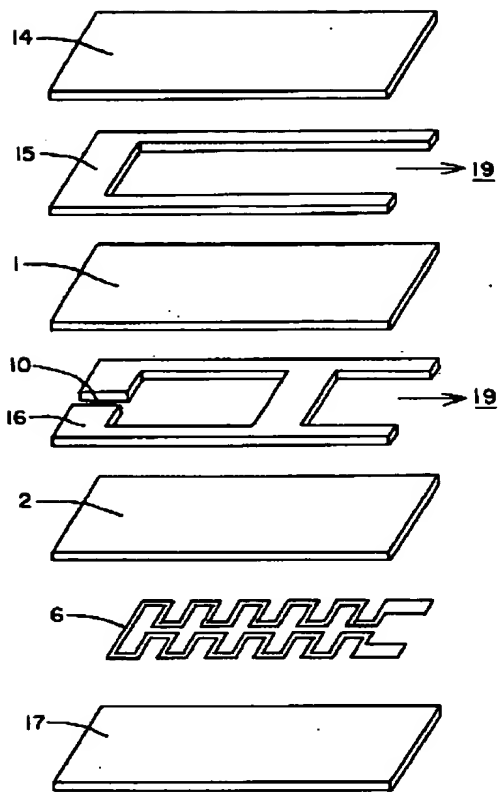
【符号の説明】

- 1, 2 固体電解質体
- 3 a, 3 b 酸素ポンプ部を構成する電極
- 8 a, 8 b 補助酸素ポンプ部を構成する電極
- 10  $\text{NO}_x$ ガス検知極
- 5 対極
- 6 ヒーター
- 7 酸素濃度検出用電極
- 10 ガス導入孔
- 21 第一缶室から第二缶室への連通孔
- 11 酸化触媒体
- 12 多孔質体
- 14 大気ダクト形成体
- 15 大気ダクト隔壁体
- 19 大気ダクト
- 16 缶室隔壁体
- 17 ヒーター形成体
- 18 第一缶室
- 23 第二缶室

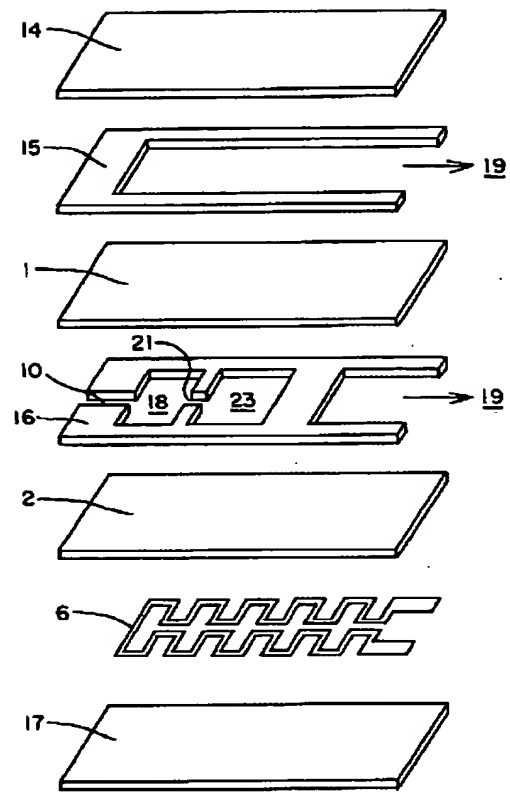
【図1】



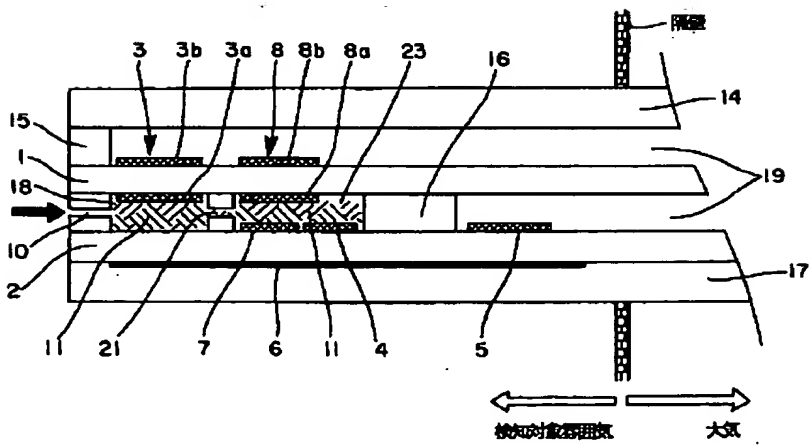
【図 2】



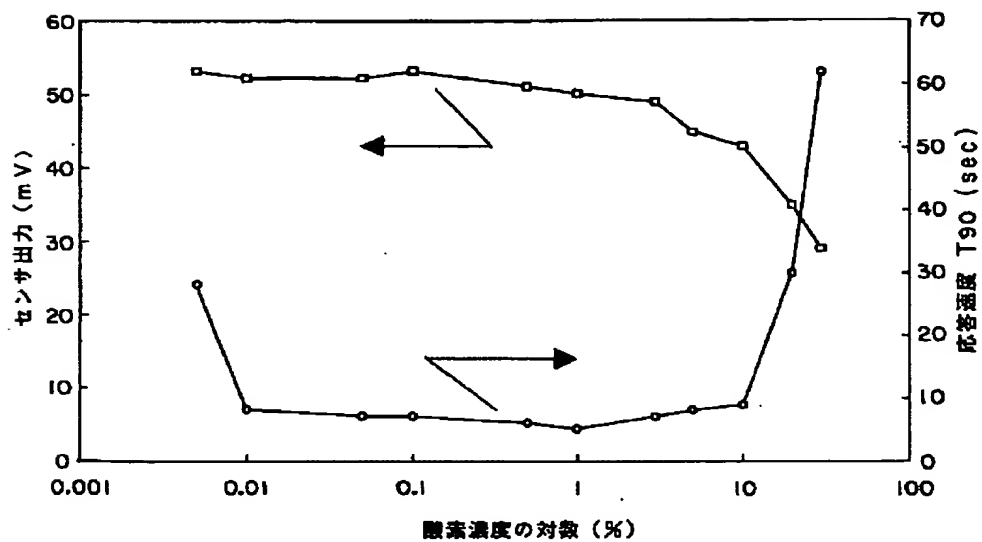
【図 4】



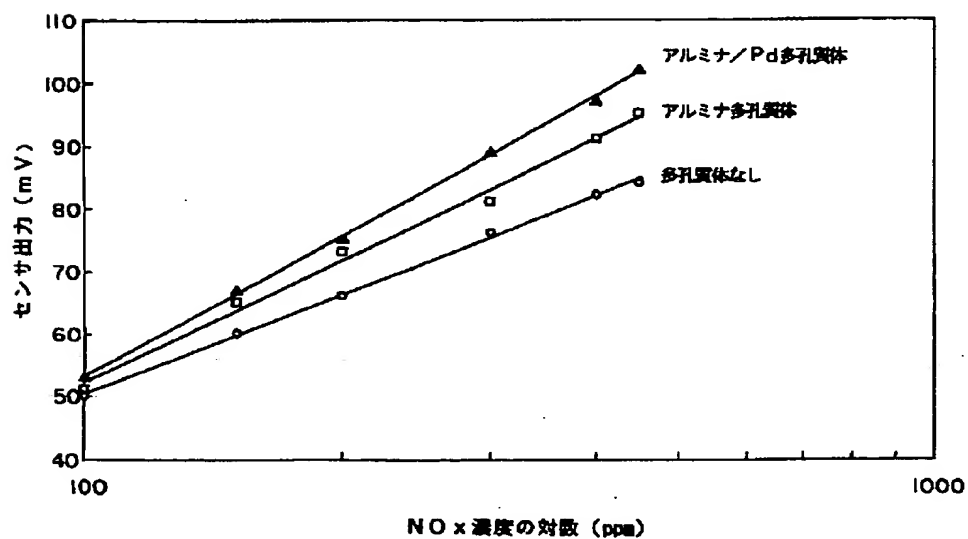
【図 3】



【図5】



【図6】



【手続補正書】

【提出日】平成10年10月7日

【手続補正1】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図1

【補正方法】変更

【補正内容】

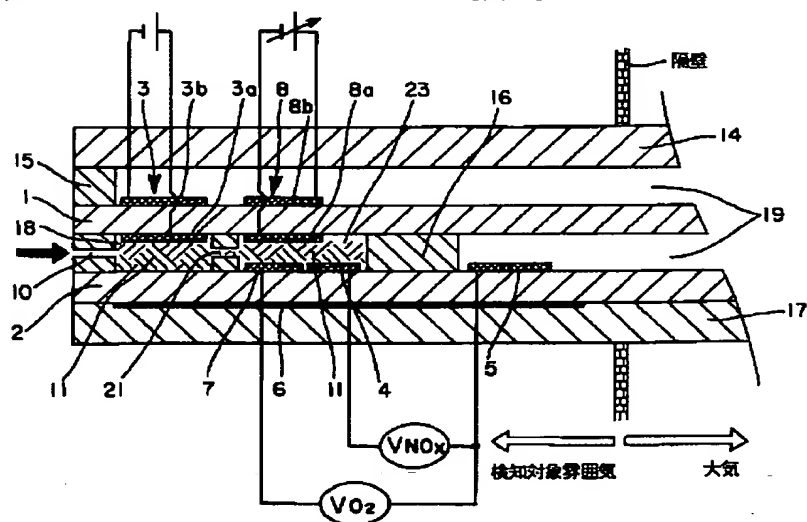
【図1】



\*【補正方法】変更

【補正内容】

\* 【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 小野 敬

埼玉県熊谷市末広4丁目14番1号 株式会社リケン熊谷事業所内

(72)發明者 国元 晃

埼玉県熊谷市末広4丁目14番1号 株式会社リケン熊谷事業所内